

Stabilisation of rigid or semi-rigid PVC for use in the production of pipes, hollow articles and packaging films - by addition of N,N-dimethyl-6-amino-uracil(s)
Patent Assignee: WITCO VINYL ADDITIVES GMBH; CIBA SPECIALTY CHEM HOLDING INC; VITECTOR ETHYLENE ADDITIVE CO LTD; CIBA SPECIALTY CHEM CORP
Inventors: DREWES R; FRIEDRICH H; MALZACHER K; WEHNER W; FRIEDRICH H H; FRIEDRICH H; BAD R D

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| GB 2318118 | A | 19980415 | GB 9720124 | A | 19970923 | 199817 | B |
| DE 19741778 | A1 | 19980326 | DE 1041778 | A | 19970922 | 199818 | |
| FR 2753709 | A1 | 19980327 | FR 9711792 | A | 19970923 | 199819 | |
| AU 9738345 | A | 19980402 | AU 9738345 | A | 19970918 | 199823 | |
| NO 9704416 | A | 19980326 | NO 974416 | A | 19970924 | 199823 | |
| SE 9703423 | A | 19980326 | SE 973423 | A | 19970923 | 199825 | |
| FI 9703734 | A | 19980326 | FI 973734 | A | 19970919 | 199826 | |
| DK 9701062 | A | 19980326 | DK 971062 | A | 19970916 | 199828 | |
| NL 1007121 | C2 | 19980518 | NL 971007121 | A | 19970925 | 199831 | |
| ZA 9708531 | A | 19980624 | ZA 978531 | A | 19970923 | 199831 | |
| CA 2216141 | A | 19980325 | CA 2216141 | A | 19970923 | 199834 | |
| JP 10158454 | A | 19980616 | JP 97299289 | A | 19970925 | 199834 | |
| BR 9704856 | A | 19981229 | BR 974856 | A | 19970924 | 199909 | |
| US 5859100 | A | 19990112 | US 97934986 | A | 19970922 | 199910 | |
| KR 98024864 | A | 19980706 | KR 9748183 | A | 19970923 | 199927 | |
| ES 2131017 | A1 | 19990701 | ES 971977 | A | 19970922 | 199933 | |
| BE 1011371 | A3 | 19990803 | BE 97771 | A | 19970923 | 199936 | |
| MX 9707314 | A1 | 19980801 | MX 977314 | A | 19970925 | 200014 | |
| AU 715135 | B | 20000120 | AU 9738345 | A | 19970918 | 200015 | |
| ES 2131017 | B1 | 20000301 | ES 971977 | A | 19970922 | 200018 | |
| AT 9701624 | A | 20000715 | AT 971624 | A | 19970924 | 200041 | |
| GB 2318118 | B | 20001227 | GB 9720124 | A | 19970923 | 200102 | |
| AT 407395 | B | 20010115 | AT 971624 | A | 19970924 | 200106 | |
| TW 404964 | A | 20000911 | TW 97113802 | A | 19970923 | 200129 | |
| IT 1295058 | B | 19990427 | IT 97MI2161 | A | 19970924 | 200158 | |
| MX 201166 | B | 20010329 | MX 977314 | A | 19970925 | 200226 | |

Priority Applications (Number Kind Date): CH 962344 A (19960925)

Patent Details

| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|--------|------|----------|------|----------|--------------|
| | | | | | |

| | | | | | |
|-------------|----|--|----|---------------|----------------------------------|
| GB 2318118 | A | | 23 | C08K-005/3462 | |
| DE 19741778 | A1 | | 13 | C08L-027/06 | |
| FR 2753709 | A1 | | 28 | C08K-005/3462 | |
| AU 9738345 | A | | | C08K-005/3462 | |
| NO 9704416 | A | | | C08L-027/04 | |
| SE 9703423 | A | | | C08L-027/06 | |
| FI 9703734 | A | | | C08K-005/3462 | |
| DK 9701062 | A | | | C08F-114/06 | |
| NL 1007121 | C2 | | | C08L-027/06 | |
| ZA 9708531 | A | | 23 | C08L-000/00 | |
| CA 2216141 | A | | | C08K-005/3462 | |
| JP 10158454 | A | | 36 | C08L-027/06 | |
| BR 9704856 | A | | | C08F-014/06 | |
| US 5859100 | A | | | C08K-005/34 | |
| KR 98024864 | A | | | C08K-005/00 | |
| ES 2131017 | A1 | | | C08K-005/3462 | |
| BE 1011371 | A3 | | | C08K-000/00 | |
| MX 9707314 | A1 | | | C08J-007/12 | |
| AU 715135 | B | | | C08K-005/3462 | Previous Publ. patent AU 9738345 |
| ES 2131017 | B1 | | | C08K-005/3462 | |
| AT 9701624 | A | | | C08K-005/3462 | |
| GB 2318118 | B | | | C08K-005/3462 | |
| AT 407395 | B | | | C08K-005/3462 | Previous Publ. patent AT 9701624 |
| TW 404964 | A | | | C08K-005/3462 | |
| IT 1295058 | B | | | C08K-000/00 | |
| MX 201166 | B | | | C08F-259/00 | |

Abstract:

GB 2318118 A

A composition comprising:

(a) a rigid or semi-rigid PVC having a plasticiser content of at most 20%; and

(b) at least one compound of formula (I),

(I)

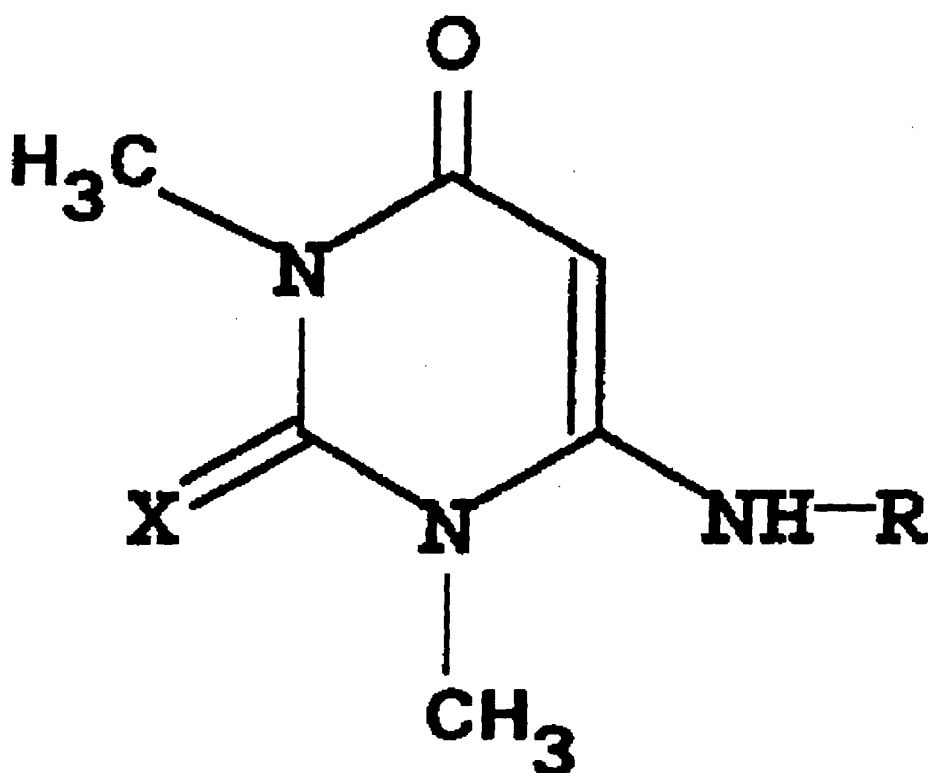
X = O or S; R = H or phenyl;

with the proviso that beta-diketones, beta-keto esters, dihydropyridines, polydihydropyridines, polyols, disaccharide alcohols, sterically hindered amines (tetraalkylpiperidine compounds), alkali aluminosilicates (zeolites), hydrotalcites, alkali alumocarbonates (dawsonites) and perchlorate and glycidyl compounds are not present.

USE - (I) is used for stabilising rigid or semi-rigid PVC having a plasticiser content of at most 20%. The composition is used for the production of pipes, hollow articles (bottles), packaging films, blown films, foams, heavy profiles (window frames), light wall and building profiles and apparatus housings (computer, household appliances).

ADVANTAGE - Stabilisation can be carried out without any heavy metal compounds (Sn, Pb, Zn stabilisers). This is advantageous because heavy metals are for ecological reasons, undesirable in the production and application of certain PVC articles.

Dwg.0/0



(I)

Derwent World Patents Index
© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.
Dialog® File Number 351 Accession Number 11765040



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 197 41 778 A 1

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 08 L 27/06
C 08 K 5/3462
C 08 K 5/21
C 09 K 15/30
B 29 D 23/00

②1 Aktenzeichen: 197 41 778.7
②2 Anmeldetag: 22. 9. 97
④3 Offenlegungstag: 26. 3. 98

DE 197 41 778 A 1

③0 Unionspriorität:

2344/96 25.09.96 CH

⑦1 Anmelder:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

⑦4 Vertreter:

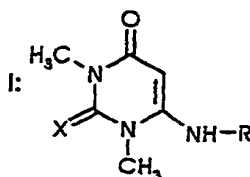
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦2 Erfinder:

Wehner, Wolfgang, 64372 Ober-Ramstadt, DE;
Friedrich, Hans-Helmut, 64686 Lautertal, DE;
Drewes, Rolf, 79415 Bad Bellingen, DE; Malzacher,
Kornelia, 64678 Lindenfels, DE

⑤4 Mit N,N-Dimethyl-6-Aminouracilen stabilisiertes Hart-PVC

- ⑤7 Es werden Zusammensetzungen beschrieben, enthaltend
A) Hart- oder Halbhart-PVC mit einem Weichmacheranteil
von bis zu 20%
B) mindestens eine Verbindung der Formel I



worin X für O oder S und R für H oder Phenyl stehen,
mit der Maßgabe, daß
Verbindungen aus den Gruppen der
Perchlorat-Verbindungen, Glycidylverbindungen, beta-Dike-
tone, beta-Ketoester, Dihydropyridine, Polydihydropyridine,
Polyole, Disaccharidalkohole, sterisch gehinderten Amine
(Tetraalkylpiperidinverbindungen), Alkalialumosilikate (Zeo-
lithe), Hydrotalcite und Alkalialumocarbonate (Dawsonite)
nicht anwesend sind.

DE 197 41 778 A 1

Beschreibung

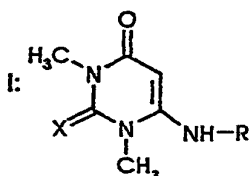
Die Erfindung betrifft die — vorzugsweise schwermetallfreie — Stabilisierung von Hart- oder Halbhart-PVC unter Verwendung bestimmter N,N-Dimethyl-6-aminouracile, wie sie unten durch die Formel I definiert sind.

Aus DE 16 94 873 ist bekannt, PVC mit bestimmten Uracilverbindungen gegen thermische und oxidative Belastung zu stabilisieren. Beispielhaft werden in dieser Veröffentlichung allerdings nur Weich-PVC-Zusammensetzungen beschrieben, die derartige Aminouracile enthalten. Ferner sind weitere Aminouracil- und Amino-thiouracilverbindungen als PVC-Stabilisatoren beschrieben worden (EP 0,065,934, EP 0,354,179, EP 0,041,479).

Es wurde nun gefunden, daß diese Aminouracil- und Aminothiouracil-Verbindungen für Weich-PVC nur sehr bedingt geeignet sind, weil ihre Anwesenheit zur Flecken- ("staining") bzw. Blasenbildung im stabilisierten System führt. Überraschenderweise jedoch kann man PVC mit einem Weichmacheranteil von bis zu 20%, also sogenanntes Hart- oder Halbhart-PVC, mit den unten beschriebenen Verbindungen der Formel I sehr gut stabilisieren. Das Problem der Fleckenbildung spielt keine Rolle mehr.

Die Erfindung betrifft somit Zusammensetzungen enthaltend

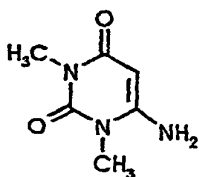
- A) Hart- oder Halbhart-PVC mit einem Weichmacheranteil von bis zu 20% und
B) mindestens eine Verbindung der Formel I,



worin X für O oder S und R für H oder Phenyl stehen,

mit der Maßgabe, daß Verbindungen aus den Gruppen der Perchlorat-Verbindungen, Glycidylverbindungen, beta-Diketone, beta-Ketoester, Dihydropyridine, Polydihydropyridine, Polyole, Disaccharidalkohole, sterisch gehinderten Amine (Tetraalkylpiperidinverbindungen), Alkalialumosilikate (Zeolithe), Hydrotalcite, Alkalialumcarbonate (Dawsonite) nicht anwesend sind.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, wobei B) Verbindungen der Formel I mit X = O sind, insbesondere solche Zusammensetzungen, wobei B) die Verbindung



ist.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Stabilisierung von Hart- oder Halbhart-PVC, wieder mit der eben genannten Maßgabe.

Die Verbindungen der Formel I werden dem zu stabilisierenden Hart- oder Halbhart-PVC zweckmäßig in einer Menge von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 5,0, insbesondere 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch mit weiteren üblichen Zusatzstoffen versetzt sein, wie etwa Stabilisierungs-, Hilfs- und Verarbeitungsmitteln, z. B. Alkali- und Erdalkaliverbindungen, Gleitmitteln, Weichmachern, Pigmenten, Füllstoffen, Phosphiten, Thiophosphiten und Thiophosphaten, Mercapto-carbonsäureestern, epoxidierten Fettsäureestern, Antioxidantien, UV-Absorbern und Lichtschutzmitteln, optischen Aufhellern, Schlagzähmodifikatoren und Verarbeitungshilfen, Geliermitteln, Antistatika, Biociden, Metalldesaktivatoren, Flammenschutz- und Treibmitteln, sowie Antifogging-agents (Vgl. "Handbook of PVC-Formulating" von E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993). Es folgen Beispiele für derartige Zusatzstoffe:

I. Füllstoffe

Füllstoffe (HANDBOOK OF PVC FORMULATING E.J. Wickson John Wiley & Sons, Inc., 1993 S. 393—449) und Verstärkungsmittel (TASCHENBUCH der KA'e R. Gächter & H.Müller, Carl Hanser, 1990, S. 549—615) (wie beispielsweise Calciumcarbonat, Dolomit, Wollastonit, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Silikate, China-Clay, Talk, Glasfasern, Glaskugeln, Holzmehl, Glimmer, Metalloxide, oder -hydroxide, Ruß, Graphit, Gesteinsmehl, Schwerspat, Glasfasern, Talk, Kaolin und Kreide verwandt. Bevorzugt ist Kreide. Die Füllstoffe

können in einer Menge von vorzugsweise mindestens 1 Teil, beispielsweise 5 bis 200, zweckmäßig 10 bis 150 und insbesondere 15 bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

II. Metallseifen

Metallseifen sind in der Hauptsache Metallcarboxylate bevorzugt längerkettiger Carbonsäuren. Geläufige Beispiele sind Stearate und Laurate, auch Oleate und Salze kürzerkettiger Alkylcarbonsäuren. Als Metallseifen sollen auch Alkylbenzoesäuren gelten. Oft verwendet man sog. synergistische Mischungen wie Barium/Zink-, Magnesium/Zink-, Calcium/Zink- oder Calcium/Magnesium/Zink-Stabilisatoren. Die Metallseifen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Eine Übersicht über gebräuchliche Metallseifen findet sich in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A16 (1985) S.361 ff. Zweckmäßig verwendet man organische Metallseifen aus der Reihe der aliphatischen gesättigten C_2-C_{22} -Carboxylate, der aliphatischen ungesättigten C_3-C_{22} -Carboxylate, der aliphatischen C_2-C_{22} -Carboxylate, die mit wenigstens einer OH-Gruppe substituiert sind, der cyclischen und bicyclischen Carboxylate mit 5-22 C-Atomen, der unsubstituierten, mit wenigstens einer OH-Gruppe substituierten und/oder C_1-C_{16} -alkylsubstituierten Phenylcarboxylate, der unsubstituierten, mit wenigstens einer OH-Gruppe substituierten und/oder C_1-C_{16} -alkylsubstituierten Naphthylcarboxylate, der Phenyl- C_1-C_{16} -alkylcarboxylate, der Naphthyl- C_1-C_{16} -alkylcarboxylate oder der gegebenenfalls mit C_1-C_{12} -Alkyl substituierten Phenolate, Tallate und Resinate.

Namentlich zu erwähnen sind, als Beispiele, die Zink-, Calcium-, Magnesium- oder Bariumsalze der monovalenten Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Hexansäure, Önanthsäure, Octansäure, Neodecansäure, 2-Ethylhexansäure, Pelargonsäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Myristylsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Behensäure, Benzoesäure, p-tert-Butylbenzoesäure, N,N-Dimethylhydroxybenzoesäure, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure, Toluylsäure, Dimethylbenzoesäure, Ethylbenzoesäure, n-Propylbenzoesäure, Salicylsäure, p-tert-Octylsalicylsäure, und Sorbinsäure; Calcium-, Magnesium- und Zinksalze der Monoester der divalenten Carbonsäuren, wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Pentan-1,5-dicarbonsäure, Hexan-1,6-dicarbonsäure, Heptan-1,7-dicarbonsäure, Octan-1,8-dicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hydroxyphthalsäure, und der Di- oder Triester der tri- oder tetravalenten Carbonsäuren, wie Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure Zitronensäure.

Bevorzugt sind Calcium-, Magnesium- und Zink-Carboxylate von Carbonsäuren mit 7 bis 18 C-Atomen (Metallseifen im engeren Sinn), wie beispielsweise Benzoate oder Alkanoate, bevorzugt Stearat, Oleat, Laurat, Palmitat, Behenat, Hydroxystearat, Dihydroxystearat oder 2-Ethylhexanoat. Besonders bevorzugt sind Stearat, Oleat und p-tert Butylbenzoat. Auch überbasische Carboxylate wie überbasisches Zinkoctoat sind bevorzugt.

Gegebenenfalls kann auch ein Gemisch von Carboxylaten unterschiedlicher Struktur eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, wie beschrieben, enthaltend eine organische Zink- oder/und Calciumverbindung.

Neben den genannten Verbindungen kommen auch organische Aluminium-Verbindungen in Frage, insbesondere Verbindungen analog den oben erwähnten. Zu den verwendbaren und bevorzugten Aluminium-Verbindungen finden sich weitere Erläuterungen in US 4,060,512 und US 3,243,394.

Neben den bereits genannten Verbindungen kommen ferner auch organische Seltenerd-Verbindungen, insbesondere Verbindungen analog den oben erwähnten, in Frage. Unter dem Begriff Seltenerd-Verbindung sind vor allem Verbindungen der Elemente Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Ytterbium, Lutetium, Lanthan und Yttrium zu verstehen, wobei Gemische insbesondere mit Cer bevorzugt sind. Weitere bevorzugte Seltenerd-Verbindungen finden sich in der EP-A-0 108 023.

Gegebenenfalls kann ein Gemisch von Zink-, Erdalkali-, Aluminium-, Lanthan- oder Lanthanoid-Verbindung unterschiedlicher Struktur eingesetzt werden. Auch können organische Zink-, Aluminium-, Lanthan- oder Lanthanoid-Verbindungen auf eine Alumosalz-Verbindung gecoatet sein; siehe hierzu auch DE-A-40 31 818.

Die Metallseifen bzw. deren Mischungen können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 10, zweckmäßig 0,01 bis 8, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden. Gleiches gilt für die weiteren Metallstabilisatoren:

III. Weitere Metallstabilisatoren

Hier sind vor allem die Organozinnstabilisatoren zu nennen. Insbesondere kann es sich um Carboxylate, Mercaptide und Sulfide handeln. Beispiele geeigneter Verbindungen sind in US 4,743,640 beschrieben.

IV. Alkali und Erdalkali-Verbindungen

Darunter versteht man vornehmlich die Carboxylate der oben beschriebenen Säuren, aber auch entsprechende Oxide bzw. Hydroxide oder Carbonate. Es kommen auch deren Gemische mit organischen Säuren in Frage. Beispiele sind NaOH, KOH, CaO, $Ca(OH)_2$, MgO, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ und $MgCO_3$ sowie fettsaure Na- und K-Salze. Bei Erdalkali- und Zn-Carboxylaten können auch deren Addukte mit MO oder $M(OH)_2$ ($M = Ca, Mg, Sr$ oder Zn), sogenannte "overbased" Verbindungen, zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden zusätzlich zur erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination Alkali-, Erdalkali- und/oder Aluminiumcarboxylate eingesetzt.

V. Gleitmittel

Als Gleitmittel kommen beispielsweise in Betracht: Montanwachs, Fettsäureester, PE-Wachse, Amidwachse, Chlorparaffine, Glycerinester oder Erdalkaliseifen. Verwendbare Gleitmittel sind auch in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3.Aufl., 1989, Seiten 478—488 beschrieben. Zu erwähnen sind ferner Fettketone (wie in DE 42 04 887 beschrieben) sowie Gleitmittel auf Silikonbasis (wie in EP 225 261 beschrieben) oder Kombinationen davon, wie in EP 259 783 aufgeführt.

VI. Weichmacher

Als organische Weichmacher kommen beispielsweise solche aus den folgenden Gruppen in Betracht:

A) Phthalsäureester: Beispiele für solche Weichmacher sind Dimethyl-, Diethyl-, Dibutyl-, Dihexyl-, Di-2-ethylhexyl-, Di-n-octyl-, Di-iso-octyl-, Di-iso-nonyl-, Di-iso-decyl-, Di-iso-tridecyl-, Dicyclohexyl-, Di-methylcyclohexyl-, Dimethylglycol-, Dibutylglycol-, Benzylbutyl- und Diphenyl-phthalat sowie Mischungen von Phthalaten wie C₇—C₉- und C₉—C₁₁-Alkylphthalate aus überwiegend linearen Alkoholen, C₆—C₁₀-n-Alkylphthalate und C₆—C₁₀-n-Alkylphthalate. Bevorzugt sind davon Dibutyl-, Dihexyl-, Di-2-ethylhexyl-, Di-n-octyl-, Di-iso-octyl-, Di-iso-nonyl-, Di-iso-decyl-, Di-iso-tridecyl- und Benzylbutyl-phthalat sowie die genannten Mischungen von Alkylphthalaten. Besonders bevorzugt sind Di-2-ethylhexyl-, Di-iso-nonyl- und Di-iso-decylphthalat, die auch unter den gebräuchlichen Abkürzungen DOP (Di-octylphthalat, Di-2-ethylhexyl-phthalat), DINP (Diisononylphthalat), DIDP (Diisodecylphthalat) bekannt sind.

B) Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere Ester von Adipin-, Azelain- und Sebazinsäure: Beispiele für solche Weichmacher sind Di-2-ethylhexyladipat, Di-iso-octyladipat (Gemisch), Di-iso-nonyladipat (Gemisch), Di-iso-decyladipat (Gemisch), Benzylbutyladipat, Benzyl-octyladipat, Di-2-ethylhexyladipat, Di-2-ethylhexylsebacat und Di-iso-decylsebacat (Gemisch). Bevorzugt sind Di-2-ethylhexyladipat und Di-iso-octyladipat.

C) Trimellithsäureester, beispielsweise Tri-2-ethylhexyltrimellithat, Tri-iso-decyltrimellithat (Gemisch), Tri-iso-tridecyltrimellithat, Tri-iso-octyltrimellithat (Gemisch) sowie Tri-C₆—C₈-alkyl-, Tri-C₆—C₁₀-alkyl-, Tri-C₇—C₉-alkyl- und Tri-C₉—C₁₁-alkyl-trimellithate. Die letztgenannten Trimellithate entstehen durch Veresterung der Trimellithsäure mit den entsprechenden Alkanolgemischen. Bevorzugte Trimellithate sind Tri-2-ethylhexyltrimellithat und die genannten Trimellithate aus Alkanolgemischen. Gebräuchliche Abkürzungen sind TOTM (Tri-octyltrimellithat, Tri-2-ethylhexyl-trimellithat), TIDTM (Triisodecyltrimellithat) und TTIDTM (Triisotridecyltrimellithat).

D) Epoxyweichmacher: In der Hauptsache sind das epoxidierte ungesättigte Fettsäuren wie z. B. epoxidiertes Sojabohnenöl.

E) Polymerweichmacher: Eine Definition dieser Weichmacher und Beispiele für solche sind in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3.Aufl., 1989, Kapitel 5.9.6, Seiten 412—415, sowie in "PVC Technology", W.V. Titow, 4th. Ed., Elsevier Publ., 1984, Seiten 165—170 angegeben. Die gebräuchlichsten Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Polyesterweichmacher sind: Dicarbonsäuren wie Adipin-, Phthal-, Azelain- und Sebazinsäure; Diole wie 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol und Diethylenglycol.

F) Phosphorsäureester: Eine Definition dieser Ester ist im vorstehend genannten "Taschenbuch der Kunststoffadditive" Kapitel 5.9.5, S. 408—412, zu finden. Beispiele für solche Phosphorsäureester sind Tributylphosphat, Tri-2-ethylbutylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Trichlorethylphosphat, 2-Ethyl-hexyl-diphenylphosphat, Kresyldiphenylphosphat, Triphenylphosphat, Tri-kresylphosphat und Tri-xylenylphosphat. Bevorzugt sind Tri-2-ethylhexylphosphat sowie Reofos 50 und 95 (Ciba-Geigy).

G) Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Paraffine)

H) Kohlenwasserstoffe

I) Monoester, z. B. Butyloleat, Phenoxyethyloleat, Tetrahydrofurfuryl-oleat und Alkylsulfonsäureester.

J) Glykolester, z. B. Diglykolbenzoate.

Definitionen und Beispiele für Weichmacher der Gruppen G) bis J) sind den folgenden Handbüchern zu entnehmen:

"Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3.Aufl., 1989, Kapitel 5.9.14.2, S. 422—425, (Gruppe G), und Kapitel 5.9.14.1, S. 422, (Gruppe H).

"PVC Technology", W.V. Titow, 4th. Ed., Elsevier Publishers, 1984, Kapitel 6.10.2, Seiten 171—173, (Gruppe G), Kapitel 6.10.5 Seite 174, (Gruppe H), Kapitel 6.10.3, Seite 173, (Gruppe I) und Kapitel 6.10.4, Seiten 173—174 (Gruppe J).

Es können auch Mischungen unterschiedlicher Weichmacher verwandt werden.

Die Weichmacher können in einer Menge von beispielsweise 5 bis 20, zweckmäßig 10 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden. Das Hart- bzw. Halbhart-PVC enthält bevorzugt bis zu 10%, besonders bevorzugt bis zu 5% oder keinen Weichmacher.

VII. Pigmente

Geeignete Stoffe sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für anorganische Pigmente sind TiO₂, BaSO₄, Ruß, Fe₂O₃, Sb₂O₃, (Ti,Ba,Sb)O₃, Cr₂O₃, Spinelle wie Kobaltblau und Kobaltgrün, Cd(S,Se), Ultramarinblau. Organische Pigmente sind z. B. Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Perylenpigmente, Dike-

to-pyrrololpyrrolpigmente und Anthrachinonpigmente. Bevorzugt ist TiO_2 auch in mikronisierter Form. Eine Definition und weitere Beschreibungen finden sich im "Handbook of PVC Formulating", E.J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993.

VIII Phosphite

Beispiele sind Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyl-oxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit. Besonders geeignete sind Trioctyl-, Tridecyl-, Tridodecyl-, Tritetradecyl-, Tristearyl-, Trioctyl-, Triphenyl-, Trikresyl-, Tris-p-nonylphenyl- oder Tricyclohexylphosphit und besonders bevorzugt sind die Aryl-Dialkyl- sowie die Alkyl-Diaryl-Phosphite, wie z. B. Phenyl-didecyl-, (2,4-Di-tert-butylphenyl)-di-dodecylphosphit, (2,6-Di-tert-butylphenyl)-di-dodecylphosphit und die Dialkyl- und Diarylpentaerythritdiphosphite, wie Distearylpentaerythrit-diphosphit, sowie nichtstöchiometrische Triarylphosphite, z. B. der Zusammensetzung $(\text{H}_{19}\text{C}_9 - \text{C}_6\text{H}_4)\text{O}_{1,5}\text{P}(\text{OC}_{12,13}\text{H}_{25,27})_{1,5}$.

Bevorzugte organische Phosphite sind Distearyl-pentaerythrit-diphosphit, Trisnonylphenylphosphit und Phenyl-didecyl-phosphit. Die organischen Phosphite können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10, zweckmäßig 0,05 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

IX. Thiophosphite und Thiophosphate

Unter Thiophosphiten bzw. Thiophosphaten sind Verbindungen vom allgemeinen Typ: $(\text{RS})_3\text{P}$, $(\text{RS})_2\text{P} = \text{O}$ bzw. $(\text{RS})_2\text{P} = \text{S}$ zu verstehen, wie sie etwa in den Patentschriften DE 28 09 492, EP 090.770 und EP 573.394 beschrieben werden. Beispiele für diese Verbindungen sind:

Trithiohexylphosphit, Trithiooctylphosphit, Trithio-laurylphosphit, Trithiobenzylphosphit, Trithiophosphorigensäure-tris-(carbo-i-octyloxy)-methyl-ester, Trithiophosphorigensäure-tris-(carbo-trimethylcyclohexyloxy)-methyl-ester, Trithio-phosphorsäure-S,S,S-tris-(carbo-i-octyloxy)-methylester, Trithiophosphorsäure-S,S,S-tris-(carbo-2-ethylhexyloxy)-methylester, Trithiophosphorsäure-S,S,S-tris-1-(carbo-hexyloxy)-ethylester, Trithiophosphorsäure-S,S,S-tris-1-(carbo-2-ethylhexyloxy)-ethylester, Trithio-phosphorsäure-S,S,S-tris-2-(carbo-2-ethylhexyloxy)-ethylester.

X. Mercaptocarbonsäure-Ester

Beispiele für diese Verbindungen sind: Ester der Thioglycolsäure, Thioäpfelsäure, Mercaptopropionsäure, der Mercaptobenzoensäuren bzw. der Thiomilchsäure, wie sie in den Patenten FR 2 459 816, EP 90.748, FR 2 552 440, EP 365.483 beschrieben sind. Die gen. Mercaptocarbonsäure-Ester umfassen auch Polyolester bzw. deren Partialester.

XI. Epoxidierte Fettsäureester

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann zusätzlich vorzugsweise mindestens einen epoxidierten Fettsäureester enthalten. Es kommen dafür vor allem Ester von Fettsäuren aus natürlichen Quellen (Fettsäureglyceride), wie Sojaöl oder Rapsöl, in Frage. Es können aber auch synthetische Produkte zum Einsatz kommen, wie epoxidiertes Butyloleat.

XII. Antioxidantien

Als solche kommen beispielsweise in Betracht:

1. Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-butyl-4,6-di-methylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(alpha-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dodecylphenol und Mischungen davon.
2. Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.
3. Alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.
4. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.
5. Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol).

- 5 2-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(alpha-methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(alpha-methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(alpha, alpha-dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecyl mercapto-butan, 1,1,5, 5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.
- 10 6. Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.
- 15 7. Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-octadecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.
- 20 8. Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.
- 25 9. Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.
- 30 10. Phosphonate und Phosphonite, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-monoethylesters, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin.
- 35 11. Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.
- 40 12. Ester der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.
- 45 13. Ester der beta-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenol)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.
- 50 14. Ester der beta-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6 Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.
- 55 15. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6 Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.
- 60 16. Amide der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.
- 65 17. Vitamin D (Tocopherol) und Abkömmlinge.

Bevorzugt sind Antioxidantien der Gruppen 1—5, 10 und 12 insbesondere 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,

Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure mit Octanol, Octadecanol oder Pentaerythrit oder Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit.

Gegebenenfalls kann auch ein Gemisch von Antioxidantien unterschiedlicher Struktur eingesetzt werden.

Die Antioxidantien können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10, zweckmäßig 0,1 bis 10 und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

XIII. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

Beispiele dafür sind:

1. 2-(2'-1-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Bis-(alpha,alpha-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, Mischung aus 2-(3-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl-ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl-ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-benztriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benztriazol mit Polyethylenglycol 300; mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benztriazol-2-yl-phenyl.
2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.
4. Acrylate, wie z. B. alpha-Cyan-beta,beta-diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, alpha-Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, alpha-Cyano-beta-methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, alpha-Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäuremethylester, N-(beta-Carbomethoxy-b-cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
5. Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäuremonoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.
6. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Didecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyl-oxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.
7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

XIV. Treibmittel

Treibmittel sind z. B. organische Azo- und Hydrazoverbindungen, Tetrazole, Oxazine, Isatosäureanhydrid, sowie Soda und Natriumbicarbonat. Bevorzugt sind Azodicarbonamid und Natriumbicarbonat sowie deren Mischungen.

Definitionen und Beispiele für Schlagzähmodifikatoren und Verarbeitungshilfen, Geliermittel, Antistatika, Biocide, Metalldesaktivatoren, optische Aufheller, Flammenschutzmittel sowie Antifogging-agents sind beschrieben in "Kunststoffadditive", R.Gächter/H.Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989, und "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E.J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993. Schlagzähmodifikatoren sind ferner ausführlich beschrieben in "Impact Modifiers for PVC", J.T. Lutz/D.L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

Beispiele für die zu stabilisierenden Hart-PVC Materialien sind: Polymere des Vinylchlorides, Vinylharze, enthaltend Vinylchlorideinheiten in deren Struktur, wie Copolymere des Vinylchlorids und Vinylester von aliphatischen Säuren, insbesondere Vinylacetat, Copolymere des Vinylchlorids mit Estern der Acryl- und Methacrylsäure und mit Acrylnitril, Copolymere des Vinylchlorids mit Dienverbindungen und ungesättigten Dicarbon-

säuren oder deren Anhydride, wie Copolymere des Vinylchlorids mit Diethylmaleat, Diethylfumarat oder Maleinsäureanhydrid, nachchlorierte Polymere und Copolymere des Vinylchlorids, Copolymere des Vinylchlorids und Vinylidenchlorids mit ungesättigten Aldehyden, Ketonen und anderen, wie Acrolein, Crotonaldehyd, Vinylmethylketon, Vinylmethylether, Vinylisobutylether und ähnliche; Polymere des Vinylidenchlorids und Copolymere desselben mit Vinylchlorid und anderen polymerisierbaren Verbindungen; Polymere des Vinylchloracetates und Dichlordivinylethers; chlorierte Polymere des Vinylacetates, chlorierte polymerische Ester der Acrylsäure und der alpha-substituierten Acrylsäure, Polymere von chlorierten Styrolen, zum Beispiel Dichlorstyrol, chlorierte Gummis, chlorierte Polymere des Ethylens, Polymere und nachchlorierte Polymere von Chlorbutadiens und deren Copolymere mit Vinylchlorid, Gummi-Hydrochlorid und chloriertes Gummi-Hydrochlorid, sowie Mischungen der genannten Polymere unter sich oder mit anderen polymerisierbaren Verbindungen.

Ferner sind umfaßt die Pfropfpolymerisate von PVC mit EVA, ABS und MBS. Bevorzugte Substrate sind auch Mischungen der vorstehend genannten Homo- und Copolymerisate, insbesondere Vinylchlorid-Homopolymerisate, mit anderen thermoplastischen oder/und elastomeren Polymeren, insbesondere Blends mit ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM und Polylactonen.

Beispiele für solche Komponenten A sind Zusammensetzungen aus (i) 20—80 Gew.-Teilen eines Vinylchlorid-Homopolymeren (PVC) und (ii) 80—20 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats auf der Basis von Styrol und Acrylnitril, insbesondere aus der Gruppe ABS, NBR, NAR, SAN und EVA. Die verwandten Abkürzungen für die Copolymerisate sind dem Fachmann geläufig und bedeuten folgendes: ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol; SAN: Styrol-Acrylnitril; NBR: Acrylnitril-Butadien; NAR: Acrylnitril-Acrylat; EVA: Ethylen-Vinylacetat. Es kommen insbesondere auch Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate auf Acrylat-Basis (ASA) in Betracht. Bevorzugt als Komponente A sind in diesem Zusammenhang Polymerzusammensetzungen, die als Komponenten (i) und (ii) eine Mischung aus 25—75 Gew.-% PVC und 75—25 Gew.-% der genannten Copolymerisate enthalten. Beispiele für solche Zusammensetzungen sind: 25—50 Gew.-% PVC und 75—50 Gew.-% Copolymerisate bzw. 40—75 Gew.-% PVC und 60—25 Gew.-% Copolymerisate. Bevorzugte Copolymerisate sind ABS, SAN und modifiziertes EVA, insbesondere ABS. Besonders geeignet sind auch NBR, NAR und EVA. In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können eines oder mehrere der genannten Copolymerisate vorhanden sein. Von besonderer Bedeutung sind als Komponente A Zusammensetzungen, die (i) 100 Gewichtsteile PVC, und (ii) 0—300 Gewichtsteile ABS und/oder mit SAN modifiziertes ABS und 0—80 Gewichtsteile der Copolymeren NBR, NAR und/oder EVA, insbesondere jedoch EVA.

Weiterhin kommen zur Stabilisierung im Rahmen dieser Erfindung auch insbesondere Recyclate chlorhaltiger Polymere in Frage, wobei es sich hierbei um die oben näher beschriebenen Polymere handelt, welche durch Verarbeitung, Gebrauch oder Lagerung eine Schädigung erfahren haben. Besonders bevorzugt ist PVC-Recyclat. In den Recyclaten können auch kleine Mengen an Fremdstoffen enthalten sein, wie z. B. Papier, Pigmente, Klebstoffe, die oft schwierig zu entfernen sind. Diese Fremdstoffe können auch aus dem Kontakt mit diversen Stoffen während des Gebrauchs oder der Aufarbeitung stammen, wie z. B. Treibstoffreste, Lackanteile, Metallspuren und Initiatorreste.

Die erfindungsgemäße Stabilisierung ist besonders bei PVC-Formulierungen von Vorteil, wie sie für Rohre üblich sind. Die Stabilisierung kann ohne Schwermetallverbindungen (Sn, Pb, Zn-Stabilisatoren) durchgeführt werden. Diese Eigenschaft bietet auf bestimmten Gebieten Vorteile, weil Schwermetalle — mit Ausnahmen von allenfalls Zink — sowohl bei der Produktion als auch bei der Anwendung bestimmter PVC-Artikel aus ökologischen Gründen oft unerwünscht sind.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Stabilisierung von Hart- oder Halbhart-PVC, dadurch gekennzeichnet, daß man diesem mindestens eine Verbindung der Formel I zufügt, ohne daß Verbindungen aus den Gruppen der Perchlorat-Verbindungen, Glycidylverbindungen, beta-Diketone, beta-Ketoester, Dihydropyridine, Polydihydropyridine, Polyole, Disaccharidalkohole, sterisch gehinderten Amine (Tetraalkylpiperidinverbindungen), Alkalialumosilikate (Zeolithe), Hydrotalcite, Alkalialumocarbonate (Dawsonite) anwesend sind.

Zweckmäßig kann die Einarbeitung der Stabilisatoren nach folgenden Methoden erfolgen:

- als Emulsion oder Dispersion (Eine Möglichkeit ist z. B. die Form einer pastösen Mischung. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Kombination besteht bei dieser Darreichungsform in der Stabilität der Paste.);
- Als Trockenmischung während des Vermischens von Zusatzkomponenten oder Polymermischungen;
- durch direktes Zugeben in die Verarbeitungsapparatur (z. B. Kalandrier, Mischer, Knetter, Extruder und dergleichen) oder
- als Lösung oder Schmelze.

Das erfindungsgemäß stabilisierte PVC, das die Erfindung ebenfalls betrifft, kann auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, wozu man unter Verwendung an sich bekannter Vorrichtungen wie der oben genannten Verarbeitungsapparaturen die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination und gegebenenfalls weitere Zusätze mit dem PVC vermischt. Hierbei können die Stabilisatoren einzeln oder in Mischung zugegeben werden oder auch in Form sogenannter Masterbatches.

Das nach vorliegender Erfindung stabilisierte PVC kann auf bekannte Weisen in die gewünschte Form gebracht werden. Solche Verfahren sind beispielsweise Mahlen, Kalandrieren, Extrudieren, Spritzgießen oder Spinnen, ferner Extrusions-Blasen. Das stabilisierte PVC kann auch zu Schaumstoffen verarbeitet werden.

Das erfindungsgemäß stabilisierte Hart-PVC eignet sich z. B. besonders für Hohlkörper (Flaschen), Verpackungsfolien (Tiefziehfolien), Blasfolien, Rohre, Schaumstoffe, Schwerprofile (Fenster Rahmen), Lichtwandprofile, Bauprofile, Sidings, Fittings, Bürofolien und Apparatur-Gehäuse (Computer, Haushaltgeräte).

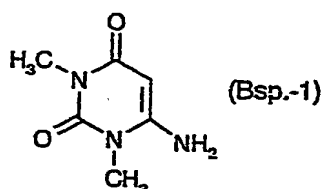
Bevorzugt sind PVC-Hartschaumstoff-Formkörper und PVC-Rohre wie für Trink- oder Abwasser, Druckrohre, Gasrohre, Kabelkanal- und Kabelschutzrohre, Rohre für Industrieleitungen, Sickerrohre, Abflußrohre, Dach-

rinnenrohre und Drainagerohre. Näheres hierzu siehe "Kunststoffhandbuch PVC", Band 2/2, W. Becker/H. Braun, 2. Aufl., 1985, Carl Hanser Verlag, Seit 1236—1277.

Die Verbindungen der Formel I werden nach b kannten Methoden hergestellt, wie in den folgenden Beispielen näher erläutert. Dabei sowie im übrigen Text beziehen sich Teile und Prozentangaben auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiel 1

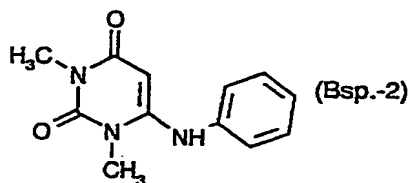
Herstellung von 6-Amino-1,3-dimethyluracil



Unter Stickstoff werden
 224,8 g N,N'-Dimethylharnstoff
 238,7 g Cyansäure und
 310,9 g Essigsäureanhydrid
 unter Rühren auf 80°C erwärmt. Es wird 2 h bei 80°C gerührt und auf 50 mbar evakuiert, so daß die Essigsäure abdestilliert. Nach Abkühlen werden bei 35°C 250 g Eiswasser zugesetzt. Nach 10 min Rühren werden unter Eiskühlung 567 g 15%ige Natronlauge zugetropft, wobei der pH bis zu 4,75 nicht über 7 ansteigt. Nach Überschreiten von pH 7 wird eine Veränderung des Niederschlags beobachtet, und die Mischung erwärmt sich von 23 auf ca. 50°C. Der pH beträgt nun 10,2. Nach Zusatz von 200 g Wasser wird 10 Minuten nachgerührt und zum Rückfluß erwärmt. Nach einer Stunde am Rückfluß wird auf 20°C gekühlt und abgenutscht. Der Filterkuchen wird 2mal mit je 100 g kaltem Wasser gewaschen und bei 90°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Ausbeute 334 g (86,1% der Theorie), Fp.: 282°C.

Beispiel 2

Herstellung von 6-Phenylamino-1,3-dimethyluracil



In einer 100 ml Dreihalsapparatur wird eine Mischung aus 39,1 g Anilin und 24,5 g 1,3-Dimethylbarbitursäurechlorid unter Rühren bei 190°C 15 min am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 300 ml Wasser zugesetzt, und es bildet sich unter Rühren ein hellblauer Niederschlag, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und zur Gewichtskonstanz getrocknet wird.

Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Aktivkohle wird ein farbloses Produkt erhalten, das getrocknet wird.

Ausbeute 22,5 g (69,5% d.Th.), Fp. 190°C.

Beispiel 3

Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung bestehend aus den in den folgenden Rezepturen angegebenen Ingredienzien wird auf einem Mischwalzwerk 5 min bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfeil werden Testfolienstücke von 0,3 mm Dicke entnommen. Die Folienproben werden in einem Ofen bei 180°C thermisch belastet. Im zeitlichen Abstand von 5 bzw. 10 min wird der Yellowness Index (YI) nach ASTM D-1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind den folgenden Tabellen zu entnehmen. Geringe YI-Werte bedeuten gute Stabilisierung.

DE 197 41 778 A1

| | Mischung I | Mischung II |
|---------------------------|------------|-------------|
| S-PVC (K-Wert 64) | 100 | 100 |
| Epoxidiertes Sojabohnenöl | 2 | 2 |
| Verbindung Bsp.-1 | - | 0,4 |

| BELASTUNGSZEIT [min] | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| YI (MISCHUNG I) | 24,9 | 86,9 | >100 | | | | |
| YI (MISCHUNG II) | 3,1 | 9,4 | 18,0 | 27,4 | 44,0 | 73,5 | >100 |

| | Mischung III |
|-------------------------------------|--------------|
| S-PVC (K-Wert 64) | 100 |
| Ca-Stearat | 0,35 |
| Zn-Stearat | 0,15 |
| Epoxidiertes Sojabohnenöl | 4 |
| Wax 368 (Esterwachs) | 0,6 |
| Teiloxidiertes Polyethylen-Wachs | 0,1 |
| Verarbeitungshilfe auf Acrylatbasis | 0,5 |
| Schlagzäh-Modifikator | 8 |
| Verbindung Bsp.-1 | 0,6 |

| BELASTUNGSZEIT (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|----------------------|-----|------|------|------|------|------|
| YI (MISCHUNG III) | 9,3 | 11,0 | 17,9 | 26,0 | 37,1 | 59,8 |

DE 197 41 778 A1

| | Mischung IV | Mischung V |
|---------------------------|-------------|------------|
| S-PVC (K-Wert 64) | 100 | 100 |
| Epoxidiertes Sojabohnenöl | 2 | 2 |
| Verbindung Bsp.-2 | - | 0,6 |

| BELASTUNGSZEIT [min] | 0 | 10 | 20 |
|----------------------|------|------|------|
| YI (MISCHUNG IV) | 13,1 | 73,6 | >100 |
| YI (MISCHUNG V) | 4,2 | 18,9 | 53,7 |

| | Mischung VI |
|-------------------------------------|-------------|
| S-PVC (K-Wert 64) | 100 |
| Ca-Stearat | 0,35 |
| Zn-Stearat | 0,15 |
| Epoxidiertes Sojabohnenöl | 4 |
| Wax 368 (Esterwachs) | 0,6 |
| Teiloxidiertes Polyethylen-Wachs | 0,1 |
| Verarbeitungshilfe auf Acrylatbasis | 0,5 |
| Schlagzäh-Modifikator | 8 |
| Verbindung Bsp.-2 | 0,6 |

| BELASTUNGSZEIT (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|----------------------|-----|------|------|------|------|------|
| YI (MISCHUNG VI) | 7,3 | 11,9 | 22,1 | 62,4 | 87,0 | >100 |

| | Mischung VII |
|---------------------------|--------------|
| S-PVC (K-Wert 64) | 100 |
| Epoxidiertes Sojabohnenöl | 3 |
| Ca-Stearat | 0,35 |
| Zn-Stearat | 0,15 |
| Verbindung Bsp.-1 | 0,3 |

| BELASTUNGSZEIT (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|----------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
| YI (MISCHUNG VII) | 5,2 | 7,1 | 8,4 | 15,8 | 34,5 | 60,4 |

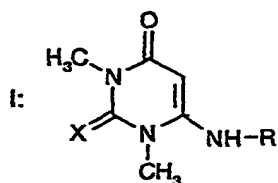
| | Mischung VIII | Mischung IX |
|---------------------------|---------------|-------------|
| S-PVC (K-Wert 64) | 100 | 100 |
| Epoxidiertes Sojabohnenöl | 2 | 2 |
| Verbindung Bsp.-1 | - | 0,4 |

| BELASTUNGSZEIT (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|----------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| YI (MISCHUNG VIII) | 48,6 | 115 | 173,9 | | | | |
| YI (MISCHUNG XI) | 7,0 | 13,4 | 24,1 | 32,3 | 52,5 | 79,4 | >100 |

Patentansprüche

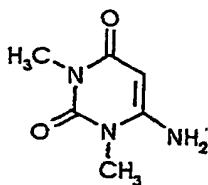
1. Zusammensetzung enthaltend

- A) Hart- oder Halbhart-PVC mit einem Weichmacheranteil von bis zu 20%
 B) mindestens eine Verbindung der Formel I



worin X für O oder S und R für H oder Phenyl stehen, mit der Maßgabe, daß Verbindungen aus den Gruppen der Perchlorat-Verbindungen, Glycidylverbindungen, beta-Diketone, beta-Ketoester, Dihydropyridine, Polydihydropyridine, Polyole, Disaccharidalkohole, sterisch gehinderten Amine (Tetraalkylpiperidinverbindungen), Alkalialumosilikate (Zeolithe), Hydrotalcite und Alkalialumocarbonate (Dawsonite) nicht anwesend sind.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei A) Hart PVC mit einem Weichmacheranteil bis zu 10% ist.
 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei A) Hart PVC mit einem Weichmacheranteil bis zu 5% ist.
 4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei A) Hart PVC ohne Weichmacher ist.
 5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei B) Verbindungen der Formel I mit X = O sind.
 6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei B) die Verbindung



5

ist.

10

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die im wesentlichen schwermetallfrei ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die zusätzlich ein Phosphit enthält.

9. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 zur Stabilisierung von Hart- oder Halbhart-PVC mit einem Weichmacheranteil von bis zu 20%, wobei Verbindungen aus den Gruppen der Perchlorat-Verbindungen, Glycidylverbindungen, beta-Diketone, beta-Ketoester, Dihydropyridine, Polydihydropyridine, Polyole, Disaccharidalkohole, sterisch gehinderten Amine (Tetraalkylpiperidinverbindungen), Alkalialumosilikate (Zeolithe), Hydrotalcite, Alkalialumocarbonate (Dawsonite) nicht anwesend sind.

15

10. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 zur Rohrherstellung.

11. Verfahren zum Stabilisieren von Hart- oder Halbhart-PVC mit einem Weichmacheranteil von bis zu 20%, dadurch gekennzeichnet, daß man dem PVC mindestens eine wie in Anspruch 1 definierte Verbindung der Formel I einverleibt, wobei Verbindungen aus den Gruppen der Perchlorat-Verbindungen, Glycidylverbindungen, beta-Diketone, beta-Ketoester, Dihydropyridine, Polydihydropyridine, Polyole, Disaccharidalkohole sterisch gehinderten Amine (Tetraalkylpiperidinverbindungen), Alkalialumosilikate (Zeolithe), Hydrotalcite und Alkalialumocarbonate (Dawsonite) nicht anwesend sind.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

